高分子科学 最近の進歩

ラジカル重合

大津 隆行

Takayuki Otsu, 大阪市立大学 工学部

1. はじめに

ラジカル重合は、イオン重合に比して水が使用できるなど取り扱いや操作が簡単で再現性にとみ、しかもモノマーの重合反応性の予測も容易であるために今日でも広くビニルポリマーの合成に応用されている。しかし、問題点として生長規制のむずかしさがある。今回は、高分子合成的見地よりラジカル重合の進歩と問題点を紹介することにする。なお、ラジカル共重合全般¹⁾ならびに交互共重合^{2),3)}については最近の紹介があるのでここではふれない。

2. 1-置換および1,1-ジ置換モノマーのラジカル重合性と開始反応の問題点

1-置換モノマーは、原則として強電子供与性基をもつビニルエーテルやアリル活性水素をもつ非共役モノマー(α -オレフィンやアリル化合物)を除いて、単独で高重合する。この場合、単独重合性は各素反応におよぼす置換基の共鳴と極性効果によって決められるが、一般にその電子受容性が増すほど大となる。1,1-ジ置換モノマーでは、これら両効果に加えて立体効果も働くようになり、単独重合しないものや、かりにしても高温で反生長が重要となるものがある。これらモノマーの構造とラジカル重合性の関係についてはふれない¹⁾が、開始反応における問題点を整理しておく。それは開始反応が生成ポリマーの末端基をきめる反応

Radical Polymerization.

でもあるためである。

過酸化ベンゾイル (BPO) は、次のように一次分解 [(1) 式] および二次分解 [(2) 式] する。

¹⁴C-BPO を用いて生成ポリマーの末端基分析より $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot$ および $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$ に対するモノマーの反応性が評価された⁴⁾。結果は第1表に示すが、他の1次ラジカルについて別の方法で求められた結果も比較のため示した。前者は酸素中心ラジカル、後者は炭素中心ラジカルであるので、反応性はそれぞれ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot$ および $\text{CH}_3 \cdot$ の値と一致し、チールラジカルでは前者と同傾向にある。ただし、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot$ と酢酸ビニルの値はこの測定法の限界を越えて求められており、そのために見掛け上大きな値となっていると思われる。

第1表の酢酸ビニルを除いた共役モノマーについてみると、オキシおよびチールラジカルに対してはモノマーの e 値が正に大きくなるほど反応性は著しく低下し、逆に炭素ラジカルに対してはわずかながら増大している。したがって、前者のラジカルは求電子性が、後者のラジカルでは求核性が大きく、共鳴効果は(酢酸ビニルを含めてみたとき)むしろ後者で大きく影響していることがわかる。

この結果から、BPO を用いた場合には e 値が負のモノマーと正のモノマーでは、主開始反応はそれぞれ (1) 式と (2) 式でおこなことになる。事実、電子受容性のアクリロニトリルでは約 80%⁷⁾が、またフマル酸エチル($e=1.25$)では 98% が (2) 式で開始される¹²⁾。また、同じオキシラジカルでも $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot$ のように二次分解しがたいものでは、 e 値が正に大きいメタクリル酸メチルやメタクリロニトリルへの付加がおこりにくいため、相対的に (3) 式のように α -メチル基からの水素引抜き反応 (1次ラジカル移動) も重要となる⁸⁾。ただし、チールラジカルでは (3) 式はおこらず、

したがってチールラジカルを生成する開始剤などにみられるモノマーの選択的開始活性は付加のおこりやすさから生じるとみられる。

3. 1,2-ジ置換および多置換モノマーのラジカル重合性

一般に 1,2-ジ置換エチレンモノマーは、立体効果

第1表 1次ラジカルに対するモノマーの開始反応性

モノマー	Q	e	1 次ラジカルに対するモノマーの相対反応性							
			$\cdot\text{CH}_3^{\text{a)}$	$\cdot\text{C}_6\text{H}_5^{\text{b)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot^{\text{c)}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot^{\text{d)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}\cdot^{\text{e)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot^{\text{f)}$	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}\cdot^{\text{g)}$	
スチレン	1.0	-0.8	1.0	1.0 (1.0)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
メタクリル 酸メチル	0.74	0.4	1.81	1.78 (1.7)	0.13	0.058	0.12	0.083	0.1	
アクリロニ トリル	0.60	1.20	2.18	2.46*(0.8)	0.04	0.017	0.009	0.0064	0.009	
酢酸ビニル	0.026	-0.22	0.04	0.23 (0.08)	0.4	0.009	0.0025	0.00036	0.0009	

a) Szwarc による値 (65°C)⁵⁾, b) Pryor による値 (65°C)⁶⁾ [*はメタクリロニトリルについての値] でカッコ内は Bevington の値 (60°C)⁷⁾, c) Bevington の値 (60°C)⁷⁾, d)~f) スピントラッピング法からの値 (20~25°C)^{8)~10)}, g) 松田らによるフラッシュフォトリススからの値¹¹⁾.

のために単独でラジカル開始剤によって高重合せず、二量体あるいはオリゴマーを生成するにすぎない。例外として、炭酸ビニレン (1)¹³⁾ や *N*-置換マレイミド (2)¹⁴⁾ は比較的容易に高重合することが古くより観察され、その後も多くの人々によって研究が続けられて

きた。最近、1 を CCl_4 , CHCl_3 , CBrCl_3 などとテロメル化し、各テロマーをシリカゲルカラムで分離して構造を決定しテロマーの立体化学について詳しく研究されている¹⁵⁾。このテロメル化は立体選択的におこり、生成テロマーの化学反応よりアルドースなどの糖類合成に応用されている。また、2 の種々の置換体 [R = $\text{OH}^{16)}$, アルキル¹⁷⁾, $\text{CH}_2\text{OH}^{17)}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (X = アルキル¹⁸⁾, $\text{CH}_2\text{OH}^{18)}$, $\text{F}^{19)}$] の単独あるいは共重合の研究がある。

マレイン酸エステルと異なると、フマル酸エステル (3) もラジカル単独重合することが最近観察された²⁰⁾, ²¹⁾。しかし、立体効果のため重合速度や分子量はスチレンなどと比較すると低い。この点は、回転セクター法により $k_p = 2.4 \times 10^{-3}$, $k_t = 27 \text{ l, mol}^{-1}, \text{sec}^{-1}$ (30°C)²¹⁾ と極めて小さい値 (スチレンの $k_p = 100$, $k_t = 1 \times 10^8$) から支持され、生長および停止反応で立体効果の大きいことが明らかにされた。さらに、この値から生長ラジカル濃度として 10^{-4} mol/l と高い値が計算され、室温で ESR 測定よりこの生長ラジカルが観察された²¹⁾。

クロトン酸誘導体 (4~7) のように二つの置換基が

異なるものでは1次ラジカルの付加位置を知ることはい興味深い。これらとアクリロニトリル (AN) を混合

し、これに $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}^{4+}$ ($\cdot\text{OH}$ を生成) 開始剤の水溶液を迅速混合して (流動法) ESR 測定すると4種のラジカル [$\cdot\text{OH}$ が *h* の位置で反応したもの ($\text{B}\cdot$), $\cdot\text{OH}$ が *i* の位置で反応したもの ($\text{A}\cdot$), $\cdot\text{OH}$ が AN に反応したもの ($\text{AN}\cdot$) および生長ラジカルが AN に反応したもの ($\text{MAN}\cdot$)] の生成が認められた²²⁾。いま、同条件下で得られた ESR 図より $[\text{A}\cdot]/[\text{B}\cdot]$ を求めると、4~7 についてそれぞれ 0, 0.6, 2.3, 2.4 と得られた。この順は生成ラジカルの安定性に比例する。また、これらラジカルの AN に対する見掛けの速度定数を求めると、それぞれ 43, 13, 68, 30 と求められ、ポリ酢酸ラジカルの値 (103) と比較すると小さい。

置換および多置換モノマーは、極性の異なるモノマーとラジカル共重合させることによって高重合体が得られる。このことは3や無水マレイン酸が電子供与性モノマーと容易に交互共重合することからもわかる。電子受容性の Cl, CN, COOCH_3 をもつトリ置換エチレンはスチレンや α -メトキシスチレンと容易に共重合することが認められている²³⁾。なかでも、1-シアノ-2,2-ジカルボメトキシエチレンはスチレンと共重合し、交互共重合体が生成する。

4. 超高分子量、単分散ポリマーの生成^{24)~28)}

乳化重合はミセル中へ可溶化したモノマー油滴中に水相より発生した開始剤ラジカルが1個とび込んで開始され、もう1個のラジカルがとび込んで初めて停止される。したがって2個目のラジカルが入らない限りラジカルはリビング的に生長を続けることになる。この点に着目して光間欠照射 (たとえば、30 秒照射, 90 秒しゃ断の繰返し) でラジカル発生速度を調節することにより、すでに 1957 年に分子量 50 万~250 万の単分散ポリスチレンが 50% 収率で得られた²⁷⁾。

しかし、1974 年、Mikulášová, 堀江ら²⁸⁾は光間欠照射の代わりにオゾン化ポリプロピレンとアミンなどのレドックス系を用いて乳化重合により $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.01$ あるいは 1.13 と極めて単分散に近いポリスチ

レンを得、さらにブロックポリマーの合成に成功した。その後、井上ら²⁰⁾は通常のアルキルペルオキシドとアミンの系を用い、スチレン、ブタジエン、メタクリル酸メチルなどを乳化重合することにより、1,000 万以上の超高分子量ポリマーが得られ、しかも $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1 \sim 1.3$ の単分散に近いものであった。この系の特徴として開始速度が通常の約 1/10 と低く調節されていることである。このような方法で超高分子量を得るためにはモノマー連鎖移動定数の小さいことが必要で、非共役モノマーからは合成困難と思われる。

また、上述の系でスチレンを重合させ、そのあとブタジエンを加えることによって超高分子量のブロックポリマー（たとえば、スチレン鎖は 100 万～3,000 万のアタクト、ブタジエン鎖は 5 万～1,000 万で 10～25% の 1,2, 15～30% のシス-1,4, 60～75% のトランス-1,4）が得られた²⁰⁾。

高分子量ポリマーを得る他の方法に生長ラジカルへの配位がある。これは生長規制の観点から多くの人々により仮定され、溶媒や無機塩などについて速度、分子量、モノマー反応性比、立体規則性におよぼす効果の説明に用いられてきた。しかし、確認に乏しい場合が多い。最近、トリアルキルアルミニウム- γ -ブチロラクトン- μ -ブチルペルイソブチレート系開始剤によるエチレンのラジカル重合で固体ポリエチレンと低分子量油状ポリエチレンが生成し、前者の分子量は重合時間とともに増大することが見いだされた³¹⁾。もちろん、ペルオキシドのみでは後者のポリエチレンだけが生成するので、この三元開始剤には二つの活性点があると仮定された。8 をトラップ剤としたスピントラッピング法より 2 種のラジカルが認められ [(4) 式]、一つは開始系から生成するエチルあるいはポリエチレンラジカルが 8 の N に付加した B であり、他はかさ高いラジカルが 8 の O に付加した A と同定された³²⁾。したがって、高分子量の固体ポリエチレンを与える生長ラジカルは配位ラジカルであり、そのかさ高さと安定化のため二分子停止をおこしにくく、リビング的に生長すると説明された。

また、過酸化ベンゾイルと酢酸クロム (II) によるメタクリル酸メチルの重合で、生成ポリマーの分子量が時間とともに増大することが認められ、その説明に生長ラジカルが Cr に配位してすすむと推定された³³⁾。

³³⁾。しかし、分子量増大の割合が比較的小さいので、生長ラジカルの一部のみが配位ラジカル生長していると思われる。

5. ブロックポリマーの合成

ラジカル重合によるブロックポリマーの合成には、主鎖にラジカル分解しやすい結合（たとえばアゾ結合）³⁴⁾を一部有するポリマーあるいはポリマー末端に開始基や移動能の高い基を含むポリマー³⁵⁾を用いて第 2 モノマーを重合させる方法がある。しかし、最も簡単かつ効率よく行なうには、生長ラジカルを用いる方法があり、さきに述べたように乳化重合法により合成されている。

一般に、均一重合での生長ラジカルは短命であり、これをブロック重合に用いるためには特別に工夫した装置を用いて試みられているが効率はよくない³⁶⁾。しかし、ガラス状態、沈殿³⁷⁾、包接化合物³⁸⁾、高粘度媒体³⁹⁾や網目構造のなかに閉じこめられた生長ラジカルは見掛け上安定であり、重合はリビング的におこり、ブロックポリマーの合成に应用できる。とくにガラス状態での ESR 測定は生長ラジカル構造解析に最近活発に应用されている⁴⁰⁾。このような生長ラジカルによる重合例の一つに古くより知られているポブコン重合（増殖重合）がある⁴¹⁾。ブタジエン⁴¹⁾、スチレン⁴²⁾、3,5-ジメチルスチレン⁴³⁾、アクリルモノマー⁴⁴⁾など⁴⁵⁾を橋かけモノマーの存在、あるいは不在で自然重合するときにみられ、ポブコン状の不溶、不融性のポリマーが生成する。このものは生長ラジカルを含み、これを種 (seed) に用いると他のモノマーのポブコン重合が引き続いておこる。この場合、ブロック鎖が形成されるが、線状ポリマーでないため、一般的合成法としては不適当であり、現在のところポブコンポリマーの応用はない。

最近、ジ第三ブチルペルオキシドでアクリルおよびメタクリルアミドの *N*-メチル誘導体を水中で光重合させると、生長ラジカルのみが ESR より検出される。このものは可溶性であり、一定の配列構造のなかで安定に存在する。したがって、これに第二モノマーを加えると引き続いて重合がおこり、ブロックポリマーの生成することが確かめられた。

文 献

- 1) 米沢貞次郎, 大津隆行: ラジカル重合 (II) 共重合とモノマーの反応性, 化学同人 (1977)
- 2) 平井英史: 高分子, **25**, 546 (1976)
- 3) 城田靖彦: 同上, **25**, 658 (1977)
- 4) J.C. Bevington 著, 大津ら訳: ラジカル重合, 東京化学同人 (1966)
- 5) M. Szwarc: *J. Polym. Sci.*, **16**, 367 (1965)
- 6) W.A. Pryor, *et al.*: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1865 (1969)
- 7) J.C. Bevington, *et al.*: *ibid.*, **64**, 1329 (1968)
- 8) T. Sato, T. Otsu: *Makromol. Chem.*, **178**, 1941 (1977)
- 9) T. Sato, T. Otsu: *ibid.*, **178**, 1951 (1977)
- 10) T. Sato, T. Otsu: *ibid.*, **180**, 1165 (1979)
- 11) O. Ito, M. Matsuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1815 (1979)
- 12) J.C. Bevington, *et al.*: *Eur. Polym. J.*, **7**, 1155 (1971)
- 13) N.D. Field, *et al.*: *J. Polym. Sci.*, **58**, 533 (1962)
- 14) 山田正盛, 高瀬 巖: 高分子化学, **26**, 393 (1969)
- 15) T. Kunieda, *et al.*: *Heterocycles*, **8**, 661 (1977)
- 16) M. Ookawara, *et al.*: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1084 (1971)
- 17) 高瀬 巖, ほか: 同上, **26**, 401 (1969); **30**, 632 (1973)
- 18) 高瀬 巖, ほか: 同上, **26**, 393 (1969)
- 19) J.M. Barrales-Rienda, J. González Ramos, *et al.*: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 81 (1979)
- 20) W.I. Bengough, *et al.*: *Eur. Polym. J.*, **11**, 305 (1978)
- 21) T. Otsu, *et al.*: *Polymer Preprints, Japan*, **28**, 28 (1979)
- 22) G. Canbäck, B. Rånby: *Macromolecules*, **10**, 797 (1977)
- 23) H.K. Hall, Jr., *et al.*: *ibid.*, **10**, 465 (1977)
- 24) 大津隆行: 化学工業, **29**, 369 (1978)
- 25) 箕浦有二, 季 武男: 化学, **32**, 671 (1978)
- 26) 堀江一之: 表面, **14**, 127 (1976)
- 27) J.P. Bianchi, F.P. Price, B.H. Zimm: *J. Polym. Sci.*, **25**, 27 (1957)
- 28) D. Mikulášová, K. Horie, *et al.*: *Eur. Polym. Sci.*, **10**, 501 (1974); *Makromol. Chem.*, **175**, 2091 (1974)
- 29) T. Inoue, *et al.*: 26th IUPAC (Tokyo), Preprint, (1977) p. 1438
- 30) 小谷梯三, ほか: 特開昭 52-84268; 52-84269; 52-84274 (1977)
- 31) T. Yatsu, *et al.*: *Macromolecules*, **10**, 243, 249 (1977)
- 32) T. Yatsu, *et al.*: *Polym. J.*, **9**, 293 (1977)
- 33) M. Lee, Y. Minoura: *J. Chem. Soc., Faraday I*, **74**, 1738, 1962 (1978)
- 34) R. Walz: *Makromol. Chem.*, **178**, 2527 (1977); *ibid.*, **179**, 1803 (1978)
- 35) 大津隆行: 共重合体の合成とキャラクタリゼーション (化学増刊) 化学同人 (1971)
- 36) 35) 参照.
- 37) 箕浦有二, 尾形弥生: 工化, **68**, 120 (1965)
- 38) M. Farina, G.D. Silvestro: *J. Chem. Soc., Commun.*, **1976**, 842
- 39) V.A. Kabanov: *J. Polym. Sci., Symp.*, **50**, 71 (1975); *Vysokomol. Soed.*, **B 14**, 563 (1972)
- 40) B. Rånby, J.E. Rabek: *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag (1977)
- 41) J.W. Breitenbach: *Brit. Polymer J.*, **6**, 119 (1974)
- 42) J.W. Breitenbach: *Monatsch.*, **106**, 649 (1975)
- 43) 山本清香, 辰巳正和: *Chem. Lett.*, **1976**, 994
- 44) J.W. Breitenbach, *et al.*: *Makromol. Chem.*, **177**, 2787 (1976)
- 45) J.W. Breitenbach, *et al.*: *Monatsch.*, **108**, 133 (1977)
- 46) H. Tanaka, T. Sato, T. Otsu: *Makromol. Chem.*, **180**, 267 (1979)

REPORT

高分子若手研究会〔関東〕講演会

主題=新しい発想法

一時代を画するような研究においては, その「発想法」が決定打となるような場合が多い。私たちは他の研究者の発想法に関しては意識する機会はあるけれども, 翻って自分自身の発想法について考える機会が少ないのではないだろうか。今回の若手研究会の意図は, 土井正男氏 (都立大理) と清水 博氏 (東大薬) の二講師の発想法を祖上にのせることによって, 出席者各人に自己の発想法の再点検を行なわせることにあると思われる。

レオロジーの分野で活躍されている土井氏は, 経験の集約と帰納→発想の大転換→新しい法則性の発見へと至る筋道を, jigsaw puzzle にたとえて話され, 一見無秩序の parts から予想もしなかった美しい絵ができあがっていくことの喜びを強調された。これに対し会場から, 合成分野では, 絵の対象が定まってお

り, それをいかにしてカンバス上に具現化するかが目標ではないかという考えも出され, 発想におけるシーズ指向とニーズ指向という二つの考えが浮き彫りにされた。

生物物理で独創的な仕事を展開されている 清水氏は, 今までの分子生物学が自然のハードウェアのみに注目していたことを指摘し, ソフトウェアの科学を提唱された。生体のソフトウェアの特徴は分子の段階からの一定の秩序の存在であり, いわば, order の self-organization であるという認識を自らの研究の中心に据え, その実験的裏付けとしてのアクチン分子の一定方向への配列を, 巧みな発想法で実現させることに成功した例を話された。清水氏の発想法の原点は, 大学院時代に一つの事柄を2年間考え続けた結果培われた, 洞察力と集中力であるとのこと, 独創的な発想法を身につけるには, その幾層倍もの back ground が必要とされることが深く印象づけられた。(4.28)

(東大医大 医工研) 片岡一則